

[Log Out](#) [Work Files](#) [Saved Searches](#)[RESEARCH](#)[PRODUCTS](#)[INSIDE DELPHION](#)

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

[Help](#)

## The Delphion Integrated View

Get Now:  PDF | File History | Other choicesTools: Add to Work File:  View: [Expand Details](#) | Jump to: [Top](#)Go to: [Derwent](#) [Email this to a friend](#)Title: **DE2027467A1: Photopolymerisierbare Kopiermasse**Derwent Title: Photoinitiators for photopolymerisable compositions  
[\[Derwent Record\]](#)Country: DE Germany  
Kind: A1 Document Laid open (First Publication) ! (See also:  
[DE2027467A](#), [DE2027467B2](#), [DE2027467C3](#))

High Resolution

46 pages

Inventor: Bauer, Sigrid, Dipl.-Chem. Dr., 6206 Hahn ;  
Kluepfel, Kurt-Walter, Dipl.-Chem. Dr., 6200 Wiesbaden ;  
Faust, Raimund Josef, Dipl.-Ing. Dr., 6202  
Wiesbaden-Biebrich;Assignee: Kalle AG, 6202 Wiesbaden-Biebrich  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: 1971-12-09 / 1970-06-04

Application Number: DE1970002027467

IPC Code: Advanced: [C08K 5/3437](#); [C08K 5/3465](#); [G03F 7/031](#);  
Core: [C08K 5/00](#); more...  
IPC-7: [G03C 1/70](#);

Priority Number: 1970-06-04 DE1970002027467

INPADOC Legal Status: [Show legal status actions](#) Get Now: [Family Legal Status Report](#)  
Family: [Show 30 known family members](#)First Claim: [Show all claims](#)  
1. Photopolymerisierbare Kopiermasse, die mindestens ein Bindemittel, mindestens eine polymerisierbare Verbindung und mindestens einen Photoinitiator enthaelt, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Photoinitiator eine Verbindung vom Acridin- oder Phenazintyp enthaelt, die in einem der aeusseren aromatischen Ringe A und C ein weiteres Stickstoffatom als Heteroatome und an den Ringen A und C bis zu zwei anellierte Benzolringe enthalten kann und die ferner an den Ringen A, B und C drei Substituenten R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> traegt, die gleich oder verschieden sind und H, Halogen, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Amino-, Acylamino- oder Aralkenylreste bedeuten.

Forward References:

Go to Result Set: Forward references (1)

PDF	Patent	Pub.Date	Inventor	Assignee	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	US4806449	1989-02-21	Hofmann; Reiner	BASF Aktiengesellschaft	Photosensitive photopolymerizable recording element containing a terpolymer binder

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



## Offenlegungsschrift 2 027 467

Aktenzeichen: P 20 27 467.3

Anmeldetag: 4. Juni 1970

Offenlegungstag: 9. Dezember 1971

Ausstellungsriorität: —

(30) Unionspriorität

(32) Datum: —

(33) Land: —

(31) Aktenzeichen: —

(54) Bezeichnung: Photopolymerisierbare Kopiermasse

(61) Zusatz zu: —

(62) Ausscheidung aus: —

(71) Anmelder: Kalle AG, 6202 Wiesbaden-Biebrich

Vertreter gem. § 16 PatG: —

(72) Als Erfinder benannt: Bauer, Sigrid, Dipl.-Chem. Dr., 6206 Hahn;  
Klüpfel, Kurt-Walter, Dipl.-Chem. Dr., 6200 Wiesbaden;  
Faust, Raimund Josef, Dipl.-Ing. Dr., 6202 Wiesbaden-BiebrichBenachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

F C D F N G D G F U F



KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

K 1963

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr.N.-ur

27. Mai 1970

2027467

Beschreibung

zur Anmeldung von

KALLE AKTIENGESELLSCHAFT  
Wiesbaden-Biebrich

für ein Patent auf

Photopolymerisierbare Kopiermasse

Die Erfindung betrifft eine neue photopolymerisierbare Kopiermasse, die in flüssiger Form oder als feste Schicht auf einem Träger vorliegt und als wesentliche Bestandteile mindestens ein Bindemittel, mindestens eine polymerisierbare Verbindung und mindestens einen Photoinitiator enthält.

109850/1531

# KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

K 1963

Unsere Zeichen Tag Blatt  
FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 -

2027467

Bekannte Photoinitiatoren für die Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen sind z. B. Hydrazone, fünfgliedrige stickstoffhaltige Heterocyclen, Mercaptoverbindungen, Pyrylium- bzw. Thiopyryliumsalze, Mehrkernchinone, synergistische Mischungen von verschiedenen Ketonen untereinander und Farbstoff/Redoxsysteme.

Ein Nachteil der Mehrzahl dieser Verbindungen besteht darin, daß sie sich nur für ganz bestimmte lichtempfindliche Schichten eignen. Ihre verhältnismäßig geringe Aktivität reicht in den meisten Fällen gerade zur Photovernetzung hochmolekularer ungesättigter Bindemittel aus, z. B. von Polyvinylcinnamat oder der in der USA-Patentschrift 3 427 161 beschriebenen acrylierten Epoxyharze, ist aber zur Lichtpolymerisation niedermolekularer Vinylverbindungen normalerweise nicht geeignet.

Andere Photoinitiatoren, z. B. die in der niederländischen Patentanmeldung 67 15856 genannten, benötigen zur Steigerung ihrer Lichempfindlichkeit den Zusatz ge-

109860/1634

# KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

K 1963

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr.N.-ur 27.5.1970

3

2027467

eigneter Farbstoffsensibilisatoren. Das Gleiche trifft für die in der Deutschen Offenlegungsschrift 1 495 973 zitierten Hydrazone zu, die außerdem instabil sind und sich deshalb nicht zur Herstellung lagerfähiger Schichten eignen.

Wieder andere, z. B. Mehrkernchinone, bewirken bei der Lichtpolymerisation nur einen relativ geringen Vernetzungsgrad, so daß eine Differenzierung zwischen Bild- und Nichtbildstellen erst bei Anwendung größerer Initiatormengen gelingt.

Das in der USA-Patentschrift 3 097 096 beschriebene Farbstoff/Redoxsystem ist nur für Lösungen oder in Kombination mit wasserlöslichen Kolloiden als Bindemittel geeignet. Die bei der Belichtung entstehenden Gallerien eignen sich jedoch nicht zur Herstellung leistungsfähiger Druckformen, da ihre Vernetzungsdichte zu gering und ihre Oberfläche zu hydrophil ist.

Es wurde nun eine neue Gruppe aktiver Photoinitiatoren gefunden, deren Starteraktivität die der bisher bekannten

K 1963Unsere Zeichen Tag Blatt  
FP-Dr.N.-ur 27.5.1970

4

2027467

im Spektralbereich 300 - 450 ,u, insbesondere auch in Gegenwart von Sauerstoff, übersteigt.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäß verwendeten Photoinitiatoren ist es, die durch Wärme katalysierte Additionspolymerisation von Acrylverbindungen auszuschalten und somit lagerfähige Kopierschichten herzustellen.

Erfindungsgemäß wird eine photopolymerisierbare Kopiermasse vorgeschlagen, die mindestens ein Bindemittel, mindestens eine polymerisierbare Verbindung und mindestens einen Photoinitiator enthält und die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als Photoinitiator eine Verbindung vom Acridin- oder Phenazintyp enthält, die in einem der äußeren aromatischen Ringe A und C ein weiteres Stickstoffatom als Heteroatom und an den Ringen A und C bis zu zwei anellierte Benzolringe enthalten kann und die ferner an den Ringen A, B und C drei Substituenten

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> trägt, die gleich oder verschieden sind und H, Halogen, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Amino-, Acylamino- oder Aralkenylreste bedeuten.

109850/1531

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

K 1963

FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 -5-

5

2027467

Die erfindungsgemäße Kopiermasse kann gewerbliech in Form einer Lösung oder Dispersion, z. B. als sogenannter Kopierlack, verwertet werden, die vom Verbraucher selbst auf einen individuellen Träger, z. B. zum Formteiltätzen, für die Herstellung kopierter Schaltungen, von Schablonen, Beschilderungen, Siebdruckformen und dgl., aufgebracht und nach dem Trocknen belichtet und zur bildmäßig verteilten Schicht entwickelt werden.

Die Kopiermasse kann insbesondere auch in Form einer festen, auf einem Träger befindlichen photopolymerisierbaren Schicht als lichtempfindliches Kopiermaterial für die Herstellung von Druckformen, Reliefbildern, Atzreserven, Schablonen, Matern, Siebdruckformen, Farbprüffolien, Einzelkopien und dgl. in den Handel gebracht werden. Eine wichtige Anwendung ist vor allem die Herstellung lagerfähig vorsensibilisierter Druckplatten für den Flach-, Hoch- und Tiefdruck.

Die erfindungsgemäß verwendeten Photoinitiatoren sind als Verbindungen bekannt und z. B. in "The Ring Index",

**KALLE KALLE AKTIENGESELLSCHAFT**

K 1963

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr.N.-ur 27.5.1970

6

2027467

2. Auflage, herausgegeben von der American Chemical Society, Washington, beschrieben. Die dort jedem kondensierten heterocyclischen System zugeordnete RRI-Nummer (RRI = Revised Ring Index) ist zur Identifizierung in der Zusammenstellung in Tabelle 1 angegeben. Die Ringstrukturen der in den Beispielen verwendeten Verbindungen sind aus der anliegenden Formelzeichnung zu ersehen.

Das aus drei linear anellierten aromatischen Ringen bestehende heterocyclische Grundgerüst vom Acridin- oder Phenazintyp kann bis zu drei Substituenten und bis zu zwei weitere anellierte Benzolringe enthalten. Als Substituenten kommen Halogenatome, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen, acylierte Aminogruppen, Alkylreste mit 1 bis etwa 5 Kohlenstoffatomen, Alkoxyreste mit 1 bis etwa 5 Kohlenstoffatomen, Arylreste mit 6 bis etwa 10 Kohlenstoffatomen, Aryloxyreste mit 6 bis etwa 10 Kohlenstoffatomen, Aralkyl- und Aralkenylreste mit 7 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen in Betracht.

109850/1531

# KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

K 1963

FP-Dr.N.-ur 27.5.1970

7

2027467

Als Halogenatome werden Chlor und Brom, als Alkylreste Methyl-, Äthyl- und Isopropylreste, als Alkoxyreste Methoxy- und Äthoxyreste, als Arylreste unsubstituierte oder durch Hydroxy-, Alkoxy- oder Alkylgruppen substituierte Phenylreste, als Aryloxyreste unsubstituierte oder durch Hydroxy-, Alkoxy- oder Alkylgruppen substituierte Phenoxyreste, als Aralkyl- und Aralkenylreste Benzyl- und Styrylreste bevorzugt. Die sekundären und tertiären Aminogruppen können durch niedere Alkylreste mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen und durch Arylreste, vorzugsweise Phenylreste, substituiert sein. Die Acylreste der Acylaminogruppen können von aliphatischen oder aromatischen Carbon- oder Sulfonsäuren abgeleitet sein; bevorzugt werden Reste niederer aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren, wie Acetyl-, Propionyl- und Benzoylreste.

Die erfindungsgemäßen Kopiermassen enthalten als wesentliche Bestandteile Bindemittel, flüssige und bzw. oder feste polymerisierbare organische Verbindungen und Photoinitiatoren des hier beschriebenen Typs. Die Initiatoren

109850/1531

K 1963Unsere Zeichen  
FP-Dr.N.-ur Tag 27.5.1970 Blatt 8

8

2027467

werden im allgemeinen in einer Konzentration von 0,01 bis 10 %, bezogen auf das Gewicht des verwendeten Monomeren, angewendet.

Als Monomere eignen sich z. B. handelsübliche Acryl- und Methacrylsäureester sowie auch Diglycerindiacrylat, Guajakolglycerinätherdiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, 2,2-Dimethylol-butanol-(3)-diacrylat und Acrylate bzw. Methacrylate hydroxylgruppenhaltiger Polyester vom Typ des Desmophens (Handelsprodukt und eingetragenes Warenzeichen der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen). Derartige und weitere Monomere, die zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Photopolymerschichten geeignet sind, sind z. B. in den USA-Patentschriften 2 760 863 und 3 060 023 beschrieben.

Die photopolymerisierbaren Kopiermassen können in bekannter Weise ein oder mehrere Bindemittel enthalten, z. B. in Lösungsmitteln lösliche Polyamide, Polyvinylacetate, Polymethylmethacrylate, Polyvinylbutyrale, ungesättigte Polyester, in Alkali lösliche oder quell- bzw. erweichbare Styrol/Maleinsäureanhydrid-

109850/1531 03889

**K 1963**Unser Zeichen Tag Blatt  
FP-Dr.N.-ur 27.5.1970**9****2027467**

Mischpolymerisate, Maleinatharze, Terpenphenolharze und dgl. mehr. Da die Entwicklung häufig mit wässrig-alkalischen Entwicklern durchgeführt wird, werden vorzugsweise Bindemittel verwendet, die alkalilöslich oder in wässrigen Alkalien erweichbar sind. Beispiele für solche Bindemittel sind Mischpolymerisate von Styrol und Maleinsäureanhydrid und von Methylmethacrylat und Methacrylsäure sowie Maleinatharze.

Den Kopiermassen können ferner Farbstoffe, Pigmente, Polymerisationsinhibitoren, Farbbildner und Wasserstoffdonatoren zugesetzt werden. Diese Zusätze sollten jedoch vorzugsweise keine übermäßigen Mengen des für den Initiierungsvorgang notwendigen aktinischen Lichts absorbieren. Als Wasserstoffdonatoren sind in bekannter Weise z. B. Substanzen mit aliphatischen Ätherbindungen geeignet. Gegebenenfalls kann diese Funktion auch vom Bindemittel oder der polymerisierbaren Substanz übernommen werden, so daß dann auf zusätzliche Wasserstoffdonatoren verzichtet werden kann.

# KALLE KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

K 1963

Unsere Zeichen Tag Blatt  
FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 -10-

10

2027467

Die Kopiermassen finden bevorzugte Anwendung bei der Herstellung von Hochdruckformen, Reliefbildern, Offsetdruckformen, Bimetall- sowie Trimetalldruckformen, kopierten Schaltungen, Siebdruckschablonen und Druckformen für den rasterlosen Offsetdruck.

Wenn die Kopiermasse in flüssiger Form als sogenannter Kopierlack aufbewahrt und erst unmittelbar vor der Anwendung auf die Unterlage, z. B. einen Siebdruckträger, eine Leiterplatte oder dgl., aufgebracht werden soll, werden die Schichtbestandteile in einem geeigneten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch gelöst oder dispergiert. Als Lösungsmittel sind Alkohole, Ketone, Ester, Äther, Amide, Kohlenwasserstoffe und dgl. geeignet. Vor allem werden die Partialäther mehrwertiger Alkohole, insbesondere der Glykole, verwendet.

109850 / 1531

# KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

K 1963

Unser Zeichen Tag Blatt  
FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 -14-

M

2027467

Die Lösungen bzw. Dispersionen können für die Herstellung von Druckplatten usw. mit Vorteil unmittelbar nach ihrer Herstellung auf einen geeigneten Träger aufgebracht und als lichtempfindliche Kopiermaterialien aufbewahrt und in den Handel gebracht werden. Hierbei können die gleichen oder ähnlichen Lösungsmittel wie für die Herstellung der Kopierlacke verwendet werden. Der Antrag erfolgt z. B. durch Gießen, Sprühen, Ein-tauchen etc.

Als Schichtträger eignen sich z. B. Zink, Kupfer, Aluminium, Stahl, Polyester- bzw. Acetatfolie, Perlóngaze etc., deren Oberfläche bei Bedarf einer Vorbehandlung unterworfen sein kann.

Erforderlichenfalls wird zwischen Träger und lichtempfindlicher Schicht ein haftvermittelnder Zwischenstrich bzw. eine Lichthofsenschicht aufgebracht.

Für die Herstellung dicker Photopolymerschichten, deren Stärke einige Zehntel mm betragen kann, kann die erfundengemäße Kopiermasse auch ohne Auflösen in einem Lösungsmittel, z. B. im Dreiwälzenstuhl, verknetet

109850/1531

	Unsere Zeichen	Tag	Blatt
<u>K 1963</u>	FP-Dr.N.-ur	27.5.1970	42
	12	2027467	

und, z. B. bei 30 000 - 50 000 kp eine Minute bei 90° C, auf die Trägerfolie hydraulisch aufgepreßt werden.

Die Druckformen, Ätzreserven, Siebdruckformen etc. werden aus den geeigneten Materialien auf die in der Praxis üblichen Weise hergestellt, d. h. nach der Belichtung unter einer Negativvorlage werden die löslich gebliebenen Nichtbildstellen durch Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln bzw. wäßrig-alkalischen Lösungen entfernt.

Die folgende Tabelle 1 gibt eine Reihe von Beispielen für erfindungsgemäß verwendete Initiatoren an. Die Strukturformeln sind in der beiliegenden Formelzeichnung angegeben.

**KALLE KALLE AKTIENGESELLSCHAFT**

K 1963

Unsere Zeichen

FP-Dr.N.-ur

Tag

Blatt

27.5.1970 -15-

2027467

3

Tabelle 1

Verbindung Nr.	Formel Nr.	RRI Nr.	Substituenten
-------------------	---------------	------------	---------------

1 a	1	3523	$R_1 = \text{Methyl}$
1 b			Chlor
1 c			Styryl
1 d			Amino
1 e			Acetylamino
1 f			Phenoxy
1 g			p-Methoxy-phenoxy
1 h			Phenyl
1 i			p-Tolyl
1 k			p-Methoxy-phenyl
1 l			p-Hydroxy-phenyl
2 a	2	5144	$R_2 = \text{H}$
2 b			Methyl
3	3	5148	---
4	4	6296	---
5	5	6298	---
6	6	6295	---
7	7	3390	---

109850/1531

K 1963

Unsere Zeichen

FP-Dr.N.-ur

Tag

Blatt

27.5.1970

-14-

A

2027467

Ver- bin- dung Nr.	For- mel Nr.	RRI Nr.
-----------------------------	--------------------	------------

Substituenten

		8	5007	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
		8 a		H	H	H
		8 b		Methyl	Methyl	H
		8 c		( H                    Methyl ) (        ) ( Methyl            H      )		H +
		8 d		H	H	CH <sub>3</sub>
		8 e		( H                    Methoxy ) (        ) ( Methoxy            H      )		H +
9 a	9	6621		R <sub>6</sub> = H		
9 b					Methoxy	
10	10	6222		---		
11	11	6223		---		
12	12	6204		---		

\* Gemisch beider Isomerer, vgl. "The Chemistry of  
Heterocyclic Compounds", Band: Phenazines,  
S. 230 und 634

109850 / 1531

# KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

K 1963

Unsere Zeidien

Tag

Blatt

FP-Dr.N.-ur 27.5.1970

15  
2027467

AS

Besonders hohe Lichtempfindlichkeiten werden mit folgenden Verbindungen erreicht:

9-Phenyl-acridin	(Nr. 1 h)
9-p-Tolyl-acridin	(Nr. 1 i)
9-p-Methoxyphenyl-acridin	(Nr. 1 k)
9-p-Hydroxyphenyl-acridin	(Nr. 1 l)
9-Acetylamino-acridin	(Nr. 1 e)
Benz(a)acridin	(Nr. 2 a)
10-Methyl-benz(a)acridin	(Nr. 2 b)
Benz(a)phenazin	(Nr. 8 a)
9,10-Dimethyl-benz(a)phenazin	(Nr. 8 b)
9-Methyl-benz(a)phenazin/	(Nr. 8 c)
10-Methyl-benz(a)phenazin	
9-Methoxy-benz(a)phenazin/	(Nr. 8 e)
10-Methoxy-benz(a)phenazin	
Dibenz(a,c)phenazin	(Nr. 9 a)
11-Methoxy-dibenz(a,c)phenazin	(Nr. 9 b)
Dibenz(a,j)phenazin	(Nr. 10)
Dibenz(f,h)pyrido(2,3-b)chinoxalin	(Nr. 12)

109850/1531

K 1963

Unsere Zeichen Tag Blatt  
FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 -16-

2027467

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen erläutert, ist jedoch nicht auf diese beschränkt. Gewichtsteile (Gt) und Volumteile (Vt) stehen im Verhältnis von g zu ccm.

Beispiel 1

Die Starteraktivität der Photoinitiatoren wird in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Kopierschicht untersucht. Dabei werden die in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Schichtrezepturen verwendet.

Tabelle 2

Komponenten	Rezept			
	R-I	R-II	R-III	R-IV
Lytron 822	1)	1,4 g		
Alresat 618 C	2)		1,4 g	
Mischpolymerisat A	3)			1,4 g
Mischpolymerisat B	4)			1,4 g
TMATA	5)			1,4 g
TMPA	6)	1,3 g	0,8 g	2,0 g
1,6-Di-hydroxyäthoxy-hexan		0,2 g	0,2 g	0,4 g
Initiator		0,05 g	0,05 g	0,05 g

109850 / 1531

K 1963

Unsere Zeichen FP-Dr.N.-ur 27.5.1970

Tag

Blatt

M

2027467

Komponenten	Rezept			
	R-I	R-II	R-III	R-IV
Athylenglykolmono-methyläther				23 g
Athylenglykolmono-äthyläther	17 g		13 g	
Methyläthylketon		9,5 g		

Erläuterungen zu den verwendeten Handelsnamen bzw.

Abkürzungen (1-6):

- (R) 1) Lytron 822: Styrol/Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisat mit dem mittleren Molekulargewicht 10 000, der Säurezahl 190 und einer Erweichungstemperatur von ungefähr 190° C, Handelsprodukt der Monsanto Chemical Co., St. Louis, USA.
- (R) 2) Alresat 618 C: Maleinatharz mit einer Säurezahl von ungefähr 165 und einem Schmelzintervall von 120 - 130° C, Handelsprodukt der Reichhold-Albert Chemie AG, Wiesbaden-Biebrich.
- 3) Mischpolymerisat A: Polymerisat aus Methylmethacrylat und N-(p-Tolylsulfonyl)-carbaminsäure-( $\beta$ -acryloyloxy)-äthylester im Gewichtsverhältnis 60:40 mit der Säurezahl 60 [vgl. Patentanmeldung P ..... (K 1961)].

109850 / 1531

**KALLE KALLE AKTIENGESELLSCHAFT**K 1963Unsere Zeichen  
FP-Dr.N.-urTag  
27.5.1970Blatt  
~~-18~~**AP**

2027467

4) Mischpolymerisat B: Polymerisat aus Methylmethacrylat und Methacrylsäure mit dem mittleren Molekulargewicht 40 000 und einer Säurezahl von 90-115.

5) TMÄTA: 1,1,1-Trimethylol-äthan-triacrylat durch Veresterung von Trimethylol-äthan mit Acrylsäure hergestellt.

6) TMPTA: 1,1,1-Trimethylol-propan-triacrylat, Handelsprodukt der Sartomer Resins, Inc., Essington, Pa., USA.

TMÄTA und TMPTA enthalten zu ihrer Stabilisierung 0,02 - 0,2 % Inhibitor, z. B. Hydrochinon.

Die Beschichtungslösungen werden durch Auflösen der Komponenten in dem angegebenen Lösungsmittel hergestellt und durch Filtrieren von evtl. Gel-Anteilen befreit. Danach trägt man sie durch Aufschleudern auf elektrolytisch aufgerauhtes sowie durch Anodisierung gehärtetes 0,3 mm starkes Aluminium, dessen Oxidschicht  $3 \text{ g/m}^2$  beträgt, auf und trocknet die so erhaltenen Platten bei  $100^\circ \text{ C}$  2 Minuten im Trockenschrank. Das Gewicht der trockenen Schicht beträgt  $5 \text{ g/m}^2$ .

K 1963FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 -~~10~~

49

2027467

Die Schichten werden mit einer 5 kW Xenon-Punktlichtlampe COP XP 5 000 der Firma Staub, Neu Isenburg, im Abstand von 80 cm zwischen Lampe und Vakuumkopierrahmen 1 Minute unter einem 21-stufigen Halbton-Graukeil der Kodak belichtet, dessen Dichteumfang 0,05 - 3,05 mit Dichteinkrementen von 0,15 beträgt: Hierdurch wird die relative Lichtempfindlichkeit ermittelt.

Die Platten werden mit einem Entwickler, der aus 1,5 Gt. Natriummetasilikat-Nonahydrat, 3 Gt. Polyglykol 6000, 0,6 Gt. Lävulinsäure und 0,3 Gt. Strontiumhydroxid-octahydrat in 1000 Gt. Wasser besteht und ein pH von 11,3 besitzt, 30 Sekunden bis 1 Minute lang zur Entfernung der Nichtbildstellen überwischt, mit Wasser abgespült, danach mit 1 %iger Phosphorsäure fixiert und abschließend mit schwarzer Fettfarbe eingefärbt.

Verarbeitet man die Kopierschichten wie hier beschrieben, so liefern die voll geschwärzten Stufen des Kodakeils ein Maß für die Starteraktivität der untersuchten Verbindungen.

109850/1531

**KALLE****KALLE AKTIENGESELLSCHAFT**K 1963Unsere Zeichen  
FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 Tag ~~20~~ Blatt

20

2027467

In den Tabellen 3 bis 12 ist die Anzahl der maximal geschwärzten Keilstufen ohne Berücksichtigung der Übergangsstufen mit partieller Grautönung angegeben.

Die Lichtempfindlichkeiten zweier nebeneinander liegender Keilstufen unterscheiden sich um den Faktor  $\sqrt{2}$ .  
Der Keilstufe 0 entspricht die optische Dichte 0,05 (Eigenabsorption des Filmmaterials).

Die Starteraktivität wird bei den folgenden Versuchen 1 - 52 unter Verwendung der Rezepte R-I bis R-IV in Verbindung mit einer sauerstoffundurchlässigen Schutzschicht gemessen. Zu diesem Zweck werden die wie oben beschrieben hergestellten Kopierschichten mit einem Überzug von Polyvinylalkohol (Schichtdicke 1 - 2, u) versehen.

109850/1531



## KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

K 1963Unsere Zeichen Tag Blatt  
FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 -24-

81

2027467

Tabelle 3

Rezept: R-I

Vers. Nr.	Ver- bindung Nr.	Keil- stufen	Vers. Nr.	Ver- bindung Nr.	Keil- stufen
1	8 b	11	11	1 b	7
2	8 c	10	12	1 e	7
3	8 e	10	13	1 l	7
4	12	9	14	2 b	7
5	8 a	8	15	5	7
6	8 d	8	16	9 a	7
7	9 b	8	17	1 k	6
8	10	8	18	2 a	6
9	1 h	8	19	4	5
10	1 i	8	20	11	5

Vergleichsweise erhält man mit den bekannten Initiatoren N-Phenyl-thioacridon, 1,3,5-Triacetyl-benzol, 2-Mercapto-benzthiazol und 4,5-Di-(p-anisyl)-2-phenyl-oxazol unter diesen Bedingungen kein Bild, mit 2,4,6-Tri-(p-anisyl)-thiopyryliumperchlorat und 2,4-Di-(p-anisyl)-6-phenyl-pyryliumperchlorat die Keilstufe 0, mit 2-Aethyl-anthra-chinon die Keilstufe 4.

109850 / 1531

**KALLE****KALLE AKTIENGESELLSCHAFT**

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

K 1963

FP-Dr.N.-ur 27.5.1970

~~-22-~~

88

2027467

Tabelle 4

Keilstufen, erhalten mit

Vers. Nr. Verbindung Nr. R-II R-IV

21	1 e	3	5
22	1 k	5	7
23	1 h	5	7
24	1 i	5	7
25	8 a	4	6
26	8 c	5	6
27	8 e	5	7
28	9 a	4	5

Tabelle 5

Es wird Rezept R-III verwendet, dem zum Anfärben  
der Schichten in allen Fällen 0,02 g Supranolblau  
G1 (C.I. 50335) zugesetzt werden.

109850/1531

# KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

Unsere Zeichen Tag Blatt  
K 1963 FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 ~~23~~

**23**

**2027467**

Vers. Nr.	Ver- bindung Nr.	Keil- stufen	Ver. Nr.	Ver- bindung Nr.	Keil- stufen
29	1 i	12	41	1 b	8
30	1 h	11	42	4	8
31	8 b	11	43	1 e	7
32	8 e	11	44	1 c	6
33	1 k	10	45	1 d	6
34	2 b	10	46	3	6
35	8 c	10	47	9 b	6
36	1 f	9	48	1 a	5
37	1 l	9	49	1 g	5
38	2 a	9	50	6	5
39	8 a	9	51	5	4
40	12	9	52	8 d	4

Vergleichsweise erhält man mit den bekannten Initiatoren N-Phenyl-thioacridon eine, mit Benzoinmethyläther zwei und mit Michlers Keton bzw. 9,10-Phenanthrenchinon drei Keilstufen. Thiopyryliumsalze und Pyryliumsalze erweisen sich als inaktiv.

In den folgenden Versuchen wird die Starteraktivität bei Zutritt von Sauerstoff gemessen, indem auf die oben beschriebene Barriereforschicht aus Polyvinylalkohol verzichtet wird.

109850 / 1531

**KALLE KALLE AKTIENGESELLSCHAFT**K 1963Unsere Zeichen  
FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 Tag -24 Blatt

24

2027467

Tabelle 6

Rezept: R-I

Vers.	Starter	Keil-	Vers.	Starter	Keil-
Nr.	Nr.	stufen	Nr.	Nr.	stufen
53	8 a	5	61	1 k	1
54	12	4	62	2 a	1
55	8 b	3	63	2 b	1
56	8 c	3	64	9 a	1
57	8 e	3	65	8 d	0
58	1 i	3	66	9 b	0
59	1 e	3	67	1 b	0
60	1 h	2	68	1 l	0
			69	5	0

Die oben genannten bekannten Initiatoren geben unter den beschriebenen Bedingungen kein Bild.

Tabelle 7

Es wird das Rezept R-III verwendet, dem zum Anfärben der Schichten in allen Fällen 0,02 g Supranolblau G1 zugesetzt werden.

109850/1531

**KALLE KALLE AKTIENGESELLSCHAFT**

K 1963

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 -25-

95

2027467

Vers. Nr.	Starter Nr.	Keil- stufen	Vers. Nr.	Starter Nr.	Keil- stufen
70	1 h	7	80	1 f	2
71	1 i	4	81	8 c	2
72	1 k	4	82	1 a	1
73	1 l	4	83	8 a	1
74	2 a	4	84	8 b	1
75	2 b	4	85	8 e	1
76	1 e	3	86	5	0
77	4	3	87	7	0
78	1 b	2	88	12	0
79	1 c	2			

Die oben genannten bekannten Initiatoren geben unter den beschriebenen Bedingungen kein Bild.

Die unter den Versuchsnummern 70 und 74 beschriebenen Kopiermaterialien werden unter einer Negativvorlage 1 Minute mit der oben angegebenen Lichtquelle im Vakuumkopierrahmen belichtet, mit dem beschriebenen Entwickler 1 Minute zur Entfernung der Nichtbildstellen überwischt, mit Wasser abgespült, danach mit 1 Ziger

109850/1531

K 1963

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 -26-

26

2027467

Phosphorsäure fixiert und mit wässriger Gummiarabicum-  
lösung zur Konservierung gummiert.

Die so erhaltenen Druckformen liefern im Offsetdruck  
auf einer Dualith-Druckmaschine mindestens 100 000  
einwandfreie Drucke.

Beispiel 2

Eine Beschichtungslösung wird aus

1,0 Gt. eines Polyesters (Desmophen 850 der  
Farbenfabriken Bayer, Leverkusen),  
dessen freie OH-Gruppen mit Methacryl-  
säure verestert sind,

0,4 Gt. Diglycerindiacrylat,

1,4 Gt. Mischpolymerisat B (vgl. Beispiel 1)

0,1 Gt. Initiator

0,2 Gt. 1,6-Dihydroxyäthoxy-hexan und

0,02 Gt. Supranolblau GL (C.I. 50335) und

15,0 Gt. Äthylenglykolmonoäthyläther

hergestellt und auf elektrolytisch aufgerauhtes 0,1 mm  
starkes Aluminium (Rotablaat der Rotaprint AG, Berlin)

109850 / 1531

# KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

K 1963FP-Dr.N.-ur 27.5.1970  
2027467

zu einer Stärke von ungefähr  $5 \text{ g/m}^2$  durch Aufschleudern aufgetragen. Die Schicht wird 2 Minuten bei  $100^\circ \text{ C}$  im Trockenschrank getrocknet. Die Verarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1, wobei die folgenden Ergebnisse erhalten werden:

Tabelle 8

Vers. Nr.	Starter Nr.	Keilstufen
89	1 h	7
90	8 c	6
91	8 e	6
92	12	5
93	8 a	3

Vergleichsweise erhält man mit Benzoinmethyläther und N-Phenyl-thioacridon unter diesen Bedingungen kein Bild, bei Phenanthrenchinon und Michlers Keton ist ein "Geisterbild" zu erkennen.

## Beispiel 3

Eine Beschichtungslösung wird aus

1,4 Gt. Lytron 822 (vgl. Beispiel 1)

109850/1531

ORIGINAL INSPECTED

K 1963Unsere Zeichen Tag Blatt  
FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 -28**28****2027467**

- 1,3 Gt. des in Beispiel 2 verwendeten modifizierten Polyesters  
0,2 Gt. 1,6-Dihydroxyäthoxy-hexan  
0,1 Gt. Benz(a)phenazin (Nr. 8 a)  
0,02 Gt. Sudanblau II (C.I. Solvent Blue 35)  
17,0 Gt. Äthylenglykolmonoäthyläther

hergestellt und auf elektrolytisch aufgerauhtes 0,1 mm starkes Aluminium, wie unter Beispiel 2 beschrieben, durch Aufschleudern aufgetragen. Belichtung, Entwicklung und Beurteilung erfolgen wie in Beispiel 1. Es werden 4 Keilstufen erhalten.

**Beispiel 4**

Eine Beschichtungslösung wird aus

- 1,4 Gt. des mit Acrylsäure veresterten, sonst gleichen modifizierten Polyesters wie in Beispiel 2  
1,4 Gt. eines Methylmethacrylat/Methacrylsäure-Mischpolymerisats mit dem mittleren Molekulargewicht 60 000 und der Säurezahl 93,7

**KALLE****KALLE AKTIENGESELLSCHAFT**K 1963

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 -29-

29

2027467

0,1 Gt. 9-Phenyl-acridin (Nr. 1 h)

0,2 Gt. 1,6-Di-hydroxyäthoxy-hexan

0,02 Gt. Supranolblau G1 (C.I. 50335) und

13,0 Gt. Äthienglykolmonoäthyläther

hergestellt und auf elektrolytisch aufgerauhtes und durch Anodisierung gehärtetes 0,3 mm starkes Aluminium, wie unter Beispiel 1 beschrieben, durch Aufschleudern aufgetragen und getrocknet.

Belichtung, Entwicklung und Beurteilung erfolgen wie in Beispiel 1. Die Anzahl der maximal geschwärzten Keilstufen beträgt 5.

Verwendet man anstelle des oben beschriebenen Acrylsäureesters den entsprechenden mit Methacrylsäure modifizierten Polyester, so erhöht sich die Anzahl der Keilstufen auf 7.

Bei Verwendung von 1,4 Gt. eines anderen mit Methacrylsäure veresterten hydroxylgruppenhaltigen Polyesters (Desmophen T0, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen) anstelle der entsprechenden polymerisierbaren Verbindung beträgt die Anzahl der Keilstufen 3.

109850/1531

KALLE

KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

K 1963

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr.N.-ur 27.5.1970

30

2027467

Mit den bekannten Initiatoren N-Phenyl-thioacridon, Benzoinmethyläther, 2-Mercapto-benzthiazol, Michlers Keton/Xanthon (1:1), 2-tert.-Butyl-anthrachinon, 4,5-Di-(p-anisyl)-2-phenyl-oxazol und 2,4,6-Tri-(p-anisyl)-thiopyryliumperchlorat lassen sich mit den oben beschriebenen Rezepten keine Kopierschichten entsprechend hoher Lichtempfindlichkeit erzeugen.

Beispiel 5

Eine Beschichtungslösung entsprechend R-I aus Beispiel 1, jedoch mit 0,1 g Initiator, wird auf eine 125  $\mu$  dicke, biaxial verstreckte Polyesterfolie, die mit einer Haftvermittlerschicht entsprechend der deutschen Auslegeschrift 1 228 414 versehen ist, aufgeschleudert und getrocknet.

Danach wird 1 Minute mit einer 8 kW Xenon-Punktlichtlampe, BIKOP, der Firma Klimsch, Frankfurt, im Abstand von 75 cm unter einem Stufenkeil belichtet und wie in Beispiel 1 entwickelt.

109850/1531

# KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

K 1963

Unsere Zeichen Tag Seite  
FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 -54-

34

2027467

Die Starteraktivität verschiedener Initiatoren gibt die folgende Tabelle wieder:

Tabelle 9

Vers. Nr.	Starter Nr.	Keil- stufen	Vers. Nr:	Starter Nr.	Keil- stufen
94	8 c	7	100	1 e	4
95	8 a	5	101	12	3
96	8 b	5	102	2 a	3
97	8 e	5	103	3	2
98	1 h	5	104	4	1
99	1 i	5	105	2-Aethyl- anthrachinon	0

Das oben beschriebene Kopiermaterial kann zur Herstellung von Einzelkopien verwendet werden.

### Beispiel 6

Eine Beschichtungslösung wird aus

1,4 Gt. eines Terpenphenolharzes (Alresen 500 R, Reichhold-Albert Chemie AG, Wiesbaden-Biebrich) mit der Säurezahl 60-70 und einem Erweichungsintervall von 117-130° C

109850 / 1531

ORIGINAL INSPECTED

K 1963Unsere Zeichen Tag Blatt  
FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 -32-39

2027467

1,0 Gt. Trimethyloläthantriacrylat

0,02 Gt. Sudanblau II

0,05 Gt. Initiator und

8,0 Gt. Methyläthylketon

bereitet und auf eine gesäuberte Einstufen-Zinkätzplatte  
durch Aufschleudern aufgebracht und getrocknet.

Danach wird 1 Minute mit der in Beispiel 5 angegebenen  
Lichtquelle unter einem Stufenkeil belichtet und wie in  
Beispiel 1 entwickelt.

Die relativen Lichtempfindlichkeiten bei verschiedenen  
Startern sind wie folgt:

Tabelle 10

Vers. Nr.	Starter Nr.	Keilstufen
106	2 a	7
107	1 i	7
108	1 h	6
109	2-Athyl-anthra-chinon	4

K 1963

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr.N.-ur 27.5.1970

33

2027467

Die folgende Tabelle gibt die relativen Lichtempfindlichkeiten bei Verwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Rezeptes R-III wieder:

Tabelle 11

Vers. Nr.	Starter Nr.	Keilstufen
110	1 h	8
111	1 i	7
112	1 k	7
113	2 a	7
114	1 e	4

Zur Herstellung von Hochdruckformen werden die freigelegten Zinkoberflächen 5 Minuten bei Raumtemperatur mit 6 %iger Salpetersäure geätzt.

Parallel dazu wird das bei dem Versuch 113 erhaltene Kopiermaterial mit einem Überzug von Polyvinylalkohol (1-2 ,u) versehen, etwa 105 Sekunden wie in Beispiel 1 unter einer Negativvorlage belichtet, wie in Beispiel 1 entwickelt und anschließend mit 6 %iger Salpetersäure

109850/1531

K 1963

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 -74-

**34****2027467**

unter Beigabe von Flankenschutzmitteln bei 27° C  
30 Minuten in einer Einstufen-Ätzmaschine geätzt.

Die so entstandene Druckform eignet sich für den  
Qualitätsbuchdruck.

**Beispiel 7**

Die von der Konservierung befreite Kupferoberfläche  
einer Kupfer/Aluminium-Bimetallplatte wird durch  
Reiben mit Schlämmkreide aufgerauht, mit Trichlor-  
äthylen entfettet, durch 30 Sekunden Tauchen in  
1,5 %ige Salpetersäure von der Oxidschicht befreit  
und anschließend mit einer Lösung aus 84 ml dest. Wasser  
+ 8 ml einer Chromatlösung (KENVERT<sup>(R)</sup> No. 31 der  
Conversion Chemical Corporation, Rockville, Conn./USA)  
vorbehandelt (1 Minute).

Die nach Beispiel 1 bereiteten Beschichtungslösungen  
R-I bzw. R-III werden auf die präparierten Oberflächen  
aufgeschleudert und anschließend getrocknet. Belichtet  
wird wie in Beispiel 5, danach wird wie in Beispiel 1  
entwickelt und ausgewertet.

**109850 / 1531**

# KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

K 1963

Unser Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr.N.-ur 27.5.1970

35

2027467

Die Lichtempfindlichkeiten, die sich in Gegenwart von Sauerstoff bzw. bei Verwendung eines sauerstoffundurchlässigen Überstriches wie in Beispiel 6 bestimmen ließen, zeigt nachstehende Tabelle:

Tabelle 12

Vers. Nr.	Starter Nr.	Rezept: R-I mit ohne PVA-Überstrich	Rezept: R-III mit ohne PVA-Überstrich		
115	8 a	9	5		
116	8 c	10	6	11	5
117	8 e	11	6		
118	8 b	10	5		
119	12	6	2		
120	1 i	9	5	14	9
121	1 g			13	5
122	1 h			13	6
123	2 b			12	4
124	2 a			11	9
125	Michlers Keton	6	0	-	-
126	2-Athyl- anthra- chinon	3	1	9	0
127	2-Mercap- to-benz- thiazol		kein Bild		

109850/1531

K 1963

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 -36-

36

2027467

Zur Herstellung einer Bimetall-Offsetdruckplatte wird das freigelegte Kupfer nach dem Entwickeln mit einer handelsüblichen Eisen-III-chloridätze ("400 Series" ALC Etch, Typ LS 402, der Fred K.H. Levey Co., Inc., New York/USA) innerhalb von 2,5 - 3 Minuten weggeätzt, anschließend mit 1 %iger Phosphorsäure überwischt und dann mit Fettfarbe eingefärbt.

#### Beispiel 8

Eine Beschichtungslösung wird aus

1,4 Gt. des in Beispiel 2 angegebenen modifizierten Polyesters

1,4 Gt. Mischpolymerisat B (vgl. Beispiel 1)

0,05 Gt. 9-Phenyl-acridin (Nr. 1 h)

0,2 Gt. 1,6-Di-hydroxyäthoxy-hexan

0,02 Gt. Supranolblau GL und

8,0 Gt. Methyläthylketon

hergestellt und auf ein monofiles Perlóngewebe, das pro cm 120 Fäden besitzt, aufgebracht und getrocknet.

Es wird 3 Minuten unter einer Positivvorlage wie in Beispiel 1 belichtet und 5 Minuten wie dort beschrieben

109850 / 15.3.1

# KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

K 1963

Unsere Zeichen  
FP-Dr.N.-ur 27.5.1970

Tag

Blatt

34

2027467

entwickelt. Die so erhaltene Schablone kann für den Siebdruck verwendet werden. Sie zeichnet sich durch hohe Abriebfestigkeit und hervorragende Konturenschärfe aus.

Anstelle des Kunststoffgewebes können Seide, Metallgewebe, Glasfasern usw. verwendet werden.

### Beispiel 9

Zur Herstellung von Farbprüffolien werden vier Beschichtungslösungen entsprechend Rezept R-I von Beispiel 1 mit 0,05 g Benz(a)phenazin (Nr. 8 a) als Initiator bereitet und jeweils mit einem der nachstehend aufgeführten Farbstoffe versetzt:

- a) Gelbfolie : 0,04 g Fettgelb 3 G (C.I. 12700)
- b) Rotfolie : 0,02 g Zaponechtrot (R) BE (C.I. 12715)  
und 0,02 g Zaponechtrot BB (C.I. Solvent Red 71)
- c) Blaufolie : 0,02 g Zaponechtblau (R) HFL (C.I. 74350)
- d) Schwarzfolie: 0,04 g Fettschwarz HB (C.I. 26150).

109850/1531

K 1963Unsere Zeichen  
FP-Dr.N.-ur 27.5.1970

Tag

Blatt

38

2027467

Diese Lösungen werden auf 180  $\mu$  dicke, biaxial verstreichte Polyesterfolien aufgeschleudert und bei 100° C zwei Minuten getrocknet. Dann werden die Schichten mit einem 1-2  $\mu$  dicken Überzug von Polyvinylalkohol versehen und wie in Beispiel 1 unter den entsprechenden Silberfilmfarbauszügen (Blaufolie 1 Minute, Rotfolie 2 Minuten, Gelb- und Schwarzfolie je 5 Minuten) belichtet. Die Entwicklung erfolgt wie in Beispiel 1.

Beim Übereinanderlegen der Farbprüffolien entsteht ein dem Original entsprechendes farbengetreues Duplikat.

Beispiel 10

Eine Beschichtungslösung wird aus

2,9 Gt. Trimethyloläthantriacrylat

4,9 Gt. eines Methylmethacrylat/Methacrylsäure-Mischpolymerisats mit dem mittleren Molekulargewicht 40 000 und der Säurezahl 125

0,3 Gt. 9-Phenyl-acridin (Nr. 1 h) und

10,0 Gt. Methyläthylketon

109850/1531

# KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

K 1963

Unser Zeichen Tag Blatt  
FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 -70-

39

2027467

bereitet, auf 0,3 mm starkes Aluminiumblech gegossen, dessen Ränder im Winkel von 90° umgebogen sind, und das Lösungsmittel langsam durch Stehenlassen verdunstet. Anschließend wird eine Stunde bei 100° C nachgetrocknet. Die 0,6 mm dicke Photopolymerschicht wird dann unter einer photographischen Negativvorlage 20 Minuten mit einer Drei-Phasen-Kohlenbogenlampe (60 A, "Brillant" der Firma Staub, Neu-Isenburg) im Abstand von 110 cm belichtet und mit dem in Beispiel 1 beschriebenen Entwickler 15 Minuten im Schaukelbad entwickelt.

Man erhält ein fest haftendes hellgelb getöntes Reliefbild, das nach dem Entfernen der Ränder für den Hochdruck bzw. "Letterset-Druck" eingesetzt werden kann.

## Beispiel 11

Eine Beschichtungslösung wird entsprechend Rezept R-III aus Beispiel 1 mit 0,005 g Benz(a)acridin (Nr. 2 a) als Initiator hergestellt und auf eine Messing/Chrom-Trimetallplatte aufgeschleudert und getrocknet. Danach überzieht man die Kopierschicht mit einer Schutzschicht

109850 / 1531

**KALLE****KALLE AKTIENGESELLSCHAFT**K 1963Unsere Zeichen  
FP-Dr.N.-ur

Tag

27.5.1970

Blatt

-40-

40

2027467

aus Polyvinylalkohol (1-2 ,u) und belichtet 1 Minute unter einer Positivvorlage wie in Beispiel 1 und entwickelt wie dort beschrieben. Danach wird das freigelegte Chrom mit einer Lösung aus 17,4 % CaCl<sub>2</sub>, 35,3 % ZnCl<sub>2</sub>, 2,1 % HCl und 45,2 % Wasser innerhalb von 5 Minuten weggeätzt und die gehärtete Photopolymerschicht mit Methylenechlorid entfernt. Anschließend wird mit 1 %iger Phosphorsäure überwischt und mit Fettfarbe eingefärbt. Die Trimetallplatte ist damit druckfertig.

K 1963Unsere Zeichen  
FP-Dr.N.-ur 27.5.1970

Tag

Blatt

41

2027467

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Photopolymerisierbare Kopiermasse, die mindestens ein Bindemittel, mindestens eine polymerisierbare Verbindung und mindestens einen Photoinitiator enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Photoinitiator eine Verbindung vom Acridin- oder Phenazintyp enthält, die in einem der äußeren aromatischen Ringen A und C ein weiteres Stickstoffatom als Heteroatom und an den Ringen A und C bis zu zwei anellierte Benzolringe enthalten kann und die ferner an den Ringen

A, B und C drei Substituenten R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> trägt, die gleich oder verschieden sind und H, Halogen, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Amino-, Acylamino- oder Aralkenylreste bedeuten.

2. Kopiermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Photoinitiator mindestens eine der Verbindungen

**KALLE KALLE AKTIENGESELLSCHAFT**

K 1963

Unsere Zeichen  
FP-Dr.N.-ur 27.5.1970 Tag - 42 Blatt

42

2027467

9-Phenyl-acridin,  
9-p-Tolyl-acridin,  
9-p-Methoxyphenyl-acridin,  
9-p-Hydroxyphenyl-acridin,  
9-Acetylamino-acridin,  
Benz(a)acridin,  
10-Methyl-benz(a)acridin,  
Benz(a)phenazin,  
9,10-Dimethyl-benz(a)phenazin,  
Dibenz(a,c)phenazin,  
11-Methoxy-dibenz(a,c)phenazin,  
Dibenz(a,j)phenazin und  
Dibenz(f,h)pyrido(2,3-b)chinoxalin

enthält.

3. Kopiermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel in Alkali löslich oder erweichbar ist.

# KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

K 1963

Unsere Zeichen

Tag

Blatt

FP-Dr.N.-ur 27.5.1970

43

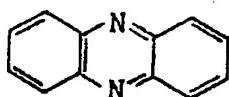
2027467

4. Kopiermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich mindestens einen Wasserstoffdonator enthält.

5. Kopiermasse nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form einer lichtempfindlichen Schicht auf einem Träger vorliegt.

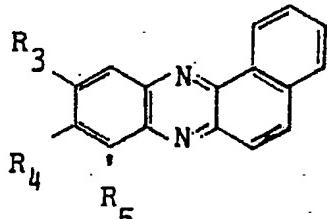
109850/1531

Formel 7

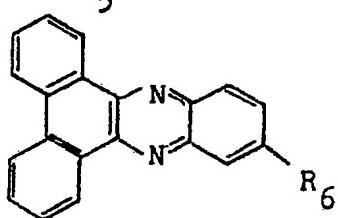


2027467

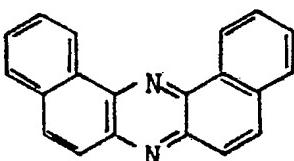
Formel 8



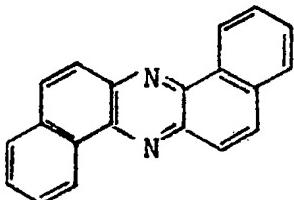
Formel 9



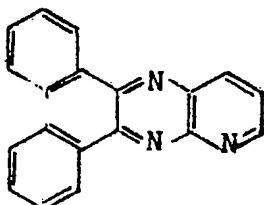
Formel 10



Formel 11



Formel 12



Zur Patentanmeldung K 1963 der KALLE AKTIENGESELLSCHAFT,  
Wiesbaden-Biebrich, betr.: "Photopolymerisierbare  
Kopiermasse"

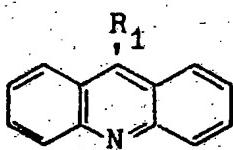
109850 / 1531

57 b 1-70 AT: 04.06.1970 OT: 09.12.1971

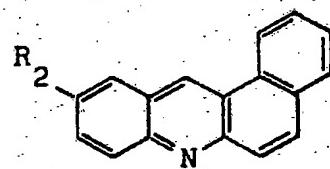
-45-

2027467

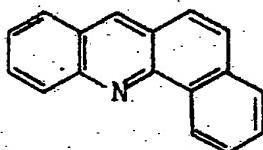
Formel 1



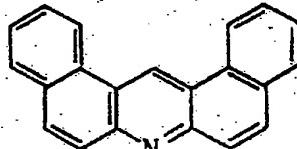
Formel 2



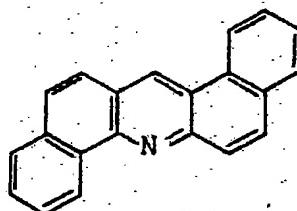
Formel 3



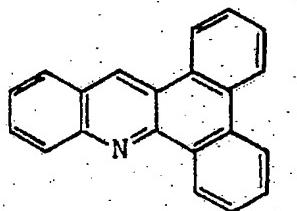
Formel 4



Formel 5



Formel 6



Zur Patentanmeldung K 1963 der KALLE AKTIENGESELLSCHAFT,  
Wiesbaden-Biebrich, betr.: "Photopolymerisierbare  
Kopiermasse"

COPY

109850/1531